

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11021477 A**

(43) Date of publication of application: **26.01.99**

(51) Int. Cl.

C09D 5/24
C09C 1/62
C09C 3/06
C09C 3/10
C09D177/06
H01B 1/22
H01G 4/008
H05K 1/09

(21) Application number: **09173829**

(22) Date of filing: **30.06.97**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SHIMIZU TAKEHIRO**
DODO TAKASHI
YAMADA JUNJI

(54) **ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE
COMPOSITION AND ELECTRONIC PART USING
THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrically conductive paste that shows excellent conductivity after the applied paste is dried, excellent stability under high humidity and solder wetting properties at elevated temperature and electronic parts using the same.

SOLUTION: This electrically conductive paste

composition contains (a) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin having a glass transition point (Tg) of 90-260°C, (b) 200-2,400 pts.wt. of copper powder particles surface-covered with a copolymer of polymerizable compounds bearing perfluoroalkyl group or perfluoroalkenyl group and acrylic or methacrylic group, (c) 0.2-240 pts.wt. of a dispersant and (d) 75-4,600 pts.wt. of an organic solvent. The objective electronic parts are produced by using the same.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21477

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) IntCl ⁸	識別記号	F I
C 0 9 D	5/24	C 0 9 D 5/24
C 0 9 C	1/62	C 0 9 C 1/62
	3/06	3/06
	3/10	3/10
C 0 9 D 177/06		C 0 9 D 177/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-173829

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月30日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 清水 健博

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72) 発明者 堂々 隆史

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72) 発明者 山田 淳司

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト組成物及びこれを用いた電子部品

(57) 【要約】

【課題】 ペースト塗布乾燥後良好な導電性を示し、しかも高温・高湿度下での安定性に優れ、かつ高温での半田濡れ性の良好な導電性ペースト及びこれを用いた電子部品を提供する。

【解決手段】 (a) ガラス転移温度 (T_g) が90～260℃の熱可塑性樹脂

100 重量部

(b) パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基及びアクリル基又はメタクリル基を有する重合性化合物の共重合体で表面被覆した銅粉

200～2400 重量部

(c) 分散剤 0.2～240 重量部
及び

(d) 有機溶剤 75～4600 重量部

を含有してなる導電性ペースト組成物及びこれを用いた電子部品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ガラス転移温度 (T_g) が 90～260℃の熱可塑性樹脂

100 重量部

(b) パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基及びアクリル基又はメタクリル基を有する重合性化合物の共重合体で表面被覆した銅粉

200～2400 重量部

(c) 分散剤 0.2～240 重量部 及び

(d) 有機溶剤 75～4600 重量部

を含有してなる導電性ペースト組成物。

【請求項 2】 共重合体の処理量が固形分で銅粉 100 重量部に対して、0.05～3 重量部である請求項 1 記載の導電性ペースト組成物

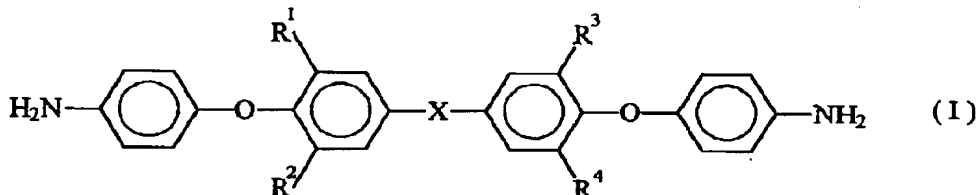
【請求項 3】 銅粉の表面を銀、ニッケル、スズなどで被覆した請求項 1 または 2 記載の導電性ペースト組成物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の熱可塑性樹脂として芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミンと*

* を重縮合させて得られるポリアミド重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミンとを縮重合させて得られるポリアミドイミド重合体を用いた請求項 1、2 または 3 記載の導電性ペースト組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載のジアミンが、(a)一般式 (I)

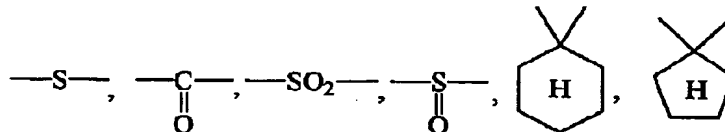
【化 1】

(式中、R¹, R², R³ および R⁴ はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、

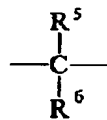
※ 結合、-O-、

【化 2】

低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、X は化学※



または

を表し、ここで、R⁵ および R⁶ はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基またはフェニル基を表す) で表される請求項 4 記載の導電性ペースト組成物。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 または 5 記載の導電性ペースト組成物を用いた電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半田濡れ性が良好でかつ耐湿性に優れ、電子部品等に応用することで優れた耐湿信頼性を付与可能な導電性ペースト組成物及びこれを用いた電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子部品の分野に於いては、金属をはじ

めとする導電性物質を樹脂に練り込みペースト状とし、これを電気回路や電極の形成に利用することが一般に行われている。銀はその中でも最も代表的な導電性物質であるが、高湿度条件下に於いて電圧を負荷した状態に於いては非常にイオン化しやすく、マイグレーションと称する銀の移行現象がしばしば観察される。マイグレーションが発生すると電極間での短絡が起こり、耐湿信頼性低下の原因となる。

【0003】 上記の問題点を解決するために銀系の導電性ペーストに代わり種々の導電性粉末が検討されてきた。銅はこの中で最も多く利用されている金属である。銅粉は、銀粉に比較するとマイグレーションは殆ど起こらず、このものを電子部品の回路等に応用すると良好な特性を示す。しかし、銅粉表面は活性でペースト或いは

空気中の酸素と結合し酸化されやすい。そのため高温或いは高湿度条件下では著しい導電性の低下や半田濡れ性の劣化が認められる。これを解決するために、銅粉の表面処理が数多く行われてきたが、これらはいずれも、導電性、半田濡れ性、あるいは長期の保存安定性に問題がある。特に、高温域での半田付着性が著しく劣化するという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、ペースト塗布乾燥後良好な導電性を示し、しかも高温・高湿度下での安定性に優れ、かつ高温での半田濡れ性の良好な導電*

*性ペースト組成物及びこれを用いた電子部品を提供するものである。すなわち、本発明者らは上記問題点を解決するために種々検討を重ねた結果、使用する銅粉の表面をパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の共重合体で表面被覆することで良好な導電性を示し、かつ高温高湿度下での保存安定性に優れ、高温域での半田濡れ性の良好な導電性ペースト組成物を見い出すことができた本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(a) ガラス転移温度 (T_g) が $90 \sim 260^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂

100 重量部

(b) パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基及びアクリル基又はメタクリル基を有する重合性化合物の共重合体で表面被覆した銅粉

200～2400 重量部

(c) 分散剤 0.2～240 重量部 及び

(d) 有機溶剤 75～4600 重量部

を含有してなる導電性ペースト組成物及びこれを用いた電子部品に関する。

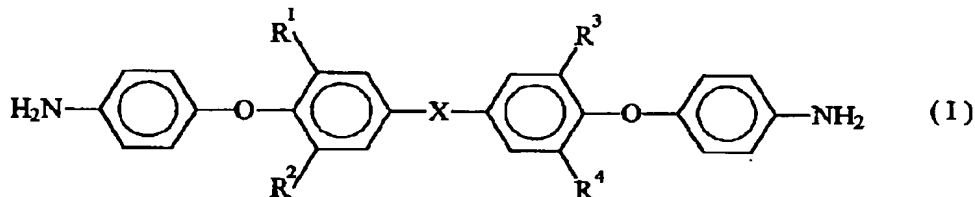
【0006】

【発明の実施の形態】次に、本発明の導電性ペースト組成物について詳しく説明する。本発明におけるガラス転移温度 (T_g) が $90^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルアミド樹脂等がある。熱可塑性樹脂の T_g が 90°C 未満であると塗膜のタック性が増し均一な塗膜が得にくく、また T_g が 260°C を超えると乾燥時に樹脂が可塑化しにくく有機溶剤が抜けにくいという問題点が*

20※ある。上記の熱可塑性樹脂の中でも芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミンとを重縮合させて得られるポリアミド重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミンとを縮重合させて得られるポリアミドイミド重合体が好ましい。

【0007】これらのポリアミド重合体およびポリアミドイミド重合体は、芳香族ジカルボン酸もしくは芳香族トリカルボン酸またはそれらの反応性酸誘導体とジアミンとを重縮合させて得られるものである。そのジアミンは、特に制限はないが、(a)一般式 (I) で表される芳香族ジアミンが好ましい。

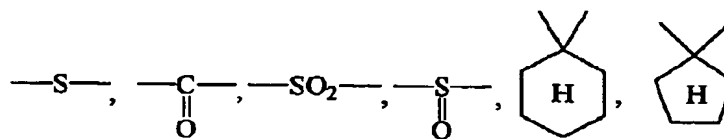
【化3】



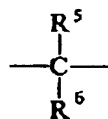
式中、 R^1, R^2, R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を★

★表し、Xは化学結合、 $-O-$ 、

【化4】



または



を表し、ここで、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基またはフェニル基を表す)で表される芳香族ジアミン。

【0008】前記(a)一般式(I)で表されるエーテル結合を有する芳香族ジアミンとしては、例えば、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロペンタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-カルボニルビス(p-フェニレンオキシ)ジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等がある。2, 2-ビス[(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが好ましい。

【0009】(b)上記以外の芳香族ジアミンとしては、例えば1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 3'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラジメチルフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、2, 2-[4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニル]プロパン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン等があり、これを併用することもできる。

【0010】さらにその他のジアミンとしては、例えば、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、3-メチルヘブ

タメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンがありこれを併用することもできる。

【0011】芳香族ジカルボン酸は、芳香環に2個のカルボキシル基が結合されているものであり、芳香族トリカルボン酸は、芳香環に3個のカルボキシル基が結合され、かつ、3個のカルボキシル基のうち2個は隣接炭素原子に結合しているものである。もちろん、この芳香環はヘテロ原子が導入されたものでもよく、また、芳香環同士がアルキレン基、酸素、カルボニル基などと結合されていてもよい。さらに、芳香環に例えば、アルコキシ基、アリルオキシ、アルキルアミノ基、ハロゲンなどの縮合反応に関与しない置換基が導入されていてもよい。

【0012】芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸-4, 4', ジフェニルスルホンカルボン酸-4, 4', ジフェニルジカルボン酸-4, 4', ナフタレンジカルボン酸-1, 5等を挙げることができるが、テレフタル酸およびイソフタル酸が入手容易で廉価であるから好ましい。特にテレフタル酸とイソフタル酸との混合物の使用は、生成する重合体の溶解性の点から望ましい。なお、本発明における芳香族ジカルボン酸の反応性誘導体とは、前記芳香族ジカルボン酸のジハライド、例えば、ジクロライド、ジブプロマイド、ジエステル等を意味する。

【0013】また、芳香族トリカルボン酸としては、トリメリット酸、3, 3, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸、2, 3, 4'-ジフェニルトリカルボン酸、2, 3, 6-ピリジントリカルボン酸、3, 4, 4'-ベンズアニリドトリカルボン酸、1, 4, 5-ナフタリントリカルボン酸、2'-クロロベンズアニリド-3, 4, 4'-トリカルボン酸などが挙げることができる。

【0014】また、上記芳香族トリカルボン酸の反応性誘導体とは、前記芳香族トリカルボン酸の酸無水物、ハライド、エステル、アミド、アンモニウム塩等を意味する。これらの例としては、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライド、1, 4ジカルボキシ-3-N, N-ジメチルカルバモイルベンゼン、1, 4-ジカルボメトキシ-3-カルボキシベンゼン、1, 4-ジカルボキシ-3-カルボフェノキシベンゼン、2, 6-ジカルボキシ-3-カルボメトキシピリジン、1, 6-ジカルボキシ-5-カルバモイルナフタリン、上記芳香族トリカルボン酸類とアンモニア、ジメチルアミン、トリエチルアミン等からなるアンモニウム塩などが挙げられる。これらのうち、トリメリット酸無水物及びトリメリット酸無水物モノクロライドが入手容易であり廉価であるから好ましい。

【0015】本発明において、芳香族ジカルボン酸芳香族トリカルボン酸またはそれらの反応性誘導体は、ジアミンの総量100モル%に対して総量で80~120モル%使用するのが好ましい。95~105モル%使用す

10

20

30

40

50

るのがより好ましい。ジアミンの総量に対してこれらの総量で等モル使用したときに最も高分子量のものが得られる。ジアミンに対して芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸またはそれらの反応性誘導体が多すぎても少なすぎても、分子量が低下して機械的強度、耐熱性等が低下する傾向がある。

【0016】上記のような芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸またはそれらの反応性誘導体とジアミンとを重縮合反応させて得られるポリアミド重合体またはポリアミドイミド重合体は、ジメチルホルムアミド 0.2 重量% 溶液における 30℃での還元粘度が 0.2 ~ 2.0 dl/g であるのが好ましい。この還元粘度が小さすぎると、耐熱性、機械的強度が低下し、大きすぎると、有機溶剤への溶解性が低下する傾向がある。ポリアミド重合体またはポリアミドイミド重合体は、有機溶剤に溶かしてワニスとすることができる。

【0017】本発明において用いられる銅粉は、銅粉単独或いは銅粉表面を銀、ニッケル、スズ等で一部あるいは全部を被覆したものが使用可能である。形状は、球状、樹枝状、フレーク状、不定形のいずれでも良いが、粒径は 100 μm 以下が好ましく、1 ~ 30 μm がより好ましい。粒径が 100 μm を超えると、塗膜表面が荒れて均一な塗膜を得ることができず、また 1 μm 未満であると粒子の酸化が著しく、導電性および半田付着性が劣化する傾向がある。

【0018】銅粉の表面を被覆するパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基またはメタクリル酸基を有する共重合体を構成する重合性化合物の例としては、式

【化 5】



(式中、Rf は炭素数 3 ~ 21 のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R¹² は水素または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、R¹³ は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、R¹⁴ は水素またはメチル基、Ar は置換基を有することもあるアリール基、n は 1 ~ 10 の整数を表す) で示される化合物を挙げることが出来る。

【0019】その他の共重合可能な重合性化合物として、アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステル類、脂肪酸のビニルエステル類、スチレン系化合物、ハロゲン化ビニル、ビニリデン化合物類、脂肪酸のアリルエステル類、ビニルアルキルケトン類、アクリルアミド類、ジエン類等が挙げられる。

【0020】銅粉表面にこれらの共重合体を被覆する方法としては、例えば上記重合性化合物を共重合して得た重合体を有機溶剤に溶解し、銅粉とともに攪拌混合した後、有機溶剤を除去する方法が採用される。

【0021】銅粉 100 重量部に対して上記共重合体を好ましくは 0.05 ~ 3 重量部、より好ましくは 0.1 ~ 1 重量部添加し処理することで良好な安定性を有した銅粉が得られる。共重合体の添加量が 0.05 重量部未満では高温高湿度条件下での酸化安定性が悪く、安定した導電性が得られない。共重合体の添加量が 3 重量部を超えると導電性が著しく低下すると共に、塗膜の基材に対する密着性が低下し好ましくない。

【0022】表面被覆した銅粉の配合量は、ガラス転移温度 (T_g) が 90 ~ 260℃の熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 200 ~ 2400 重量部の範囲で用いら

れ、500～1600重量部が好ましい。導電性粉体の配合量が200重量部未満であると、導電性が著しく低下するとともに半田付着性能も劣化し、逆に2400重量部を越えると、塗膜の機械強度が低下し、塗膜としての機能性が劣る。

【0023】本発明に使用する分散剤としては飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸の金属塩が用いられる。飽和脂肪酸としては、炭素数16～20のバルミチン酸、ステアリン酸等が、不飽和脂肪酸としては炭素数16～18のオレイン酸、リノレン酸等が用いられ、これらの金属塩

としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、銅等の金属との塩が用いられる。これらの分散剤の配合量は、樹脂100重量部に対して0.2～240重量部の範囲とされ、2～120重量部の範囲が好ましい。分散剤の配合量が0.2重量部未満であれば、銅粉の分散性が著しく悪くなり、均一なペーストが得られない。逆に240重量部を超えると、塗膜の導電性が低下すると共に基材との密着性が低下し好ましくない。

【0024】本発明に使用する有機溶剤としては、例えば1-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、グリコールカーボネート等の極性溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート等のエチレン系グリコールエーテル化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のプロピレン系グリコールエーテル化合物、2-シクロヘキサノン、4-メチル-2-シクロヘキサノン等の脂環式ケトン化合物等が挙げられる。これらの溶剤は、ペースト作製時の樹脂の溶解、或いはペーストの粘度調整に用いられる。またペーストを作製する際には、これらの有機溶剤を単独または2種以上組み合わせた溶剤として用いられる。

【0025】溶剤の添加量はガラス転移温度(T_g)が90～260℃の熱可塑性樹脂樹脂100重量部に対して、75～4600重量部の範囲で用いられ、好ましくは125～3060重量部とされる。溶剤の添加量が75重量部未満では樹脂が溶解しにくく、4600重量部を越えると、樹脂粘度が著しく低下し導電性粉体が沈降し易くなるため、ペーストとした場合に塗膜形成能が著しく劣る。

【0026】本発明の導電性ペースト組成物は、例えば、i) ガラス転移温度(T_g)が90～260℃の熱可塑性樹脂100重量部にii) パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基またはメタクリル酸基を有する重合性化合物の共重合体で表面被覆した銅粉200～2400重量部、iii) 分散剤0.2～240重量部およびiv) 有機溶剤75～4600重量部を混合し、らいかい機、3本ロール、ボールミル等で混練分散することにより製造することができる。

【0027】また、本発明の導電性ペースト組成物を製造する際に、半田濡れ性を向上させるために、ロジン或いは金属キレート剤を添加して使用してもよい。ロジンとしては水添ロジン、蒸留ロジン、マレイン化ロジン、ロジンエステル等が使用できる。また、金属キレート剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミンが使用できる。これらの半田濡れ性促進剤は、上記熱可塑性樹脂100重量部に対して10重量部以下の配合で添加することが好ましい。

【0028】本発明は使用する銅粉の表面をパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基あるいはメタクリル酸基を有する重合性化合物の共重合体で表面被覆することで良好な導電性を示し、かつ高温高湿度下での保存安定性に優れ、高温域での半田濡れ性の良好な導電性ペースト組成物を提供するものである。

【0029】本発明の導電性ペースト組成物を用いた電子部品としては、アルミ電解コンデンサ、タンタルコンデンサ、セラミックコンデンサ等の電極材料及びスクリーン印刷によって各種基板によって形成される導電回路、さらにはICカード内に形成されるアンテナ用回路等の導電回路形成部品などがある。本発明の導電性ペースト組成物により形成された塗膜は、半田濡れ性に富む特長を有する。

【0030】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

合成例 1

温度計、攪拌機、窒素導入管および冷却管を装着した四つ口フラスコ中に窒素ガス雰囲気下でジアミンとして2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン100gをN-メチル-2-ピロリドン400gに溶解した。この溶液を-10℃に冷却し、この温度でイソフタル酸クロライド49.5gを温度が-5℃を超えないように添加した、その後プロピレンオキシドを56.6gを添加し室温で3時間攪拌を続けた。反応液を純水中に投入して重合体を単離した。これを乾燥した後、再びN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、これを純水中に投入してポリアミド重合体を精製した。得られた熱可塑性樹脂のT_gは220℃であった。

【0031】合成例 2

温度計、攪拌機および還流機を装着した四つ口フラスコに窒素雰囲気下でCF₃(CF₂)_nCH₂CH₂OOCH=CH₂ 65g、イソボニルメタクリレート33g、1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート2g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド2g、オクチルフェニルエーテル5g、アセトン20g、エチレングリコール10g、純水120g、n-ラウリルメルカプタン0.1gおよびアゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩0.2gを攪拌混合し、充分乳化分散させた。1時間攪拌後、60℃に加熱し乳化重合を開始させた。6

11

0℃で3時間反応させ、その後冷却し、共重合体を得た。

【0032】実施例1

パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルケニル基及びアクリル酸基又はメタクリル酸基を有する重合性化合物の共重合体をn-ヘキサンに溶解したワニス（ダイキン工業社製「G652」：固形分15重量%）5.4重量部をn-ヘキサン100重量部に添加することにより希釈し、これに平均粒径10μmのアトマイズ銅粉（日本アトマイズ加工社製）を100重量部添加し、ローラ上で回転させながら3時間表面処理を行った。その後真空乾燥機又は、エバポレータを用いて溶剤分を除去して銅粉100重量部に対し表面被覆共重合体が固形分で1重量部の表面被覆銅粉を得た。これを合成例1で得たポリアミド重合体100重量部にジエチレングリコールジメチルエーテル230重量部を加え溶解したワニスにステアリン酸カルシウムを表1に示す割合で配合し、溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテルを加え、30分間ディスパーで分散しペーストを得た。

【0033】得られた組成物を脱泡した後、ペーストをスクリーン印刷法にて一定量スライドガラス上に薄く延ばし、140～160℃で20～40分加熱乾燥させて硬化物を得た。得られた硬化物について、体積抵抗率の測定を行った。同様にアルミ板（1cm²）をペーストにディップした後引き上げ、室温にて30分風乾した後、上記乾燥条件にて乾燥・硬化させ硬化物を得た。これをロジン系のフラックス（荒川化学工業製、KE-311）に浸漬した後230～290℃の溶融半田（Pb/Sn=40/60）に2秒間浸漬し引き上げた後、半田の濡れ状態を観察した。また、体積抵抗率の測定に使用したガラス基板を用いて密着性の測定を実施した。密

10

20

30

12

着性の測定は、加熱硬化した硬化物に1mm間隔に基盤目状に切り傷をつけ、その上からセロハンテープを張り付け、引き剥がした時に基板上に残る升目の数を数えた。

【0034】実施例2

共重合体表面被覆粉として銀コート銅粉（ジャパンエナジー社製）を用いた以外は、実施例1と同様にしてペーストを作製した。

【0035】実施例3

樹脂ワニスにトリエタノールアミンおよび蒸留ロジン（荒川化学社製）を表1の割合で配合した以外は、実施例1と同様にしてペーストを作製した。

【0036】実施例4

共重合体表面被覆粉として銀コート銅粉（ジャパンエナジー社製）を用い樹脂ワニスにトリエタノールアミンおよび蒸留ロジン（荒川化学社製）を表1の割合で配合した以外は、実施例1と同様にしてペーストを作製した。

【0037】比較例1

表面被覆処理をしない銅粉を用いたこと以外は、実施例1と同様にして導電性ペースト組成物を作製した。特性の評価結果を表1に示す。

【0038】比較例2

n-ヘキサンに添加した表面被覆共重合体のワニス量を0.2重量部にしたこと以外は実施例1と同様にして組成物を作製した。特性の評価結果を表1に示す。

【0039】比較例3

n-ヘキサンに添加した表面被覆共重合体のワニス量を26.7重量部にしたこと以外は実施例1と同様にして組成物を作製した。特性の評価結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

表1

項目			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
配合	イミド重合体 (不揮発分30.3重量%)		330	330	330	330	330	330	330
	金属銅粉						550		
	共重合体被覆銅粉		550		550			*550	
	共重合体被覆銀コート銅粉			550		550			*550
	ステアリン酸カルシウム		10	10	10	10	10	10	10
	トリエタノールアミン				1	1			
	蒸留ロジン				5	5			
	ジエチルグリセリンモノメタクリレート		120	120	120	120	120	120	120
特性	半田 濡れ性 ⁴⁾	230℃	○	○	◎	◎	△	△	○
		260℃	○	○	◎	◎	×	△	○
		290℃	○	○	○	◎	×	×	○
	体積抵抗率 (Ω・cm)		6.2×10 ⁻⁴	7.7×10 ⁻⁴	5.3×10 ⁻⁴	6.8×10 ⁻⁴	6.4×10 ⁻⁴	6.8×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴
	密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100

1) : 配合の単位は重量部

2) : 表面被覆共重合体処理量 ; 固形分で0.03重量部 (対銅粉100重量部)

3) : 表面被覆共重合体処理量 ; 固形分で4.0重量部 (対銅粉100重量部)

4) : 半田濡れ性 : ◎ ; 試料1cm²に対し濡れ面積が90%以上 ○ ; 70%以上 △ ; 40%以上 × ; 40%未満

【0041】

* れ、高温域での半田濡れ性の良好な導電性ペースト組成

【発明の効果】本発明の導電性ペースト組成物は、良好な導電性を示し、かつ高温高湿度下での保存安定性に優

物であり、高温半田付け性或いは耐湿信頼性が要求される電子部品に対する導電性塗膜として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 B 1/22
H 0 1 G 4/008
H 0 5 K 1/09

H 0 1 B 1/22 A
H 0 5 K 1/09 D
H 0 1 G 1/01